

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 00/02661

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L3/02 // (C08L3/02, 101:00, 29:00)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) WPI Data, PAJ, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 99 25756 A (BIOP BIOPOLYMER GMBH) 27 May 1999 (1999-05-27) abstract -----</p>	1
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
* Special categories of cited documents : <ul style="list-style-type: none"> "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed 		
<ul style="list-style-type: none"> "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "&" document member of the same patent family 		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 December 2000		20/12/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Mazet, J-F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 00/02661

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
WO 9925756 A	27-05-1999	DE EP	19750846 C 0961805 A	27-01-2000 08-12-1999

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PC-7 DE 00/02661

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08L3/02 // (C08L3/02, 101:00, 29:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 25756 A (BIOP BIOPOLYMER GMBH) 27. Mai 1999 (1999-05-27) Zusammenfassung -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Dezember 2000

20/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 00/02661

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9925756 A	27-05-1999	DE 19750846 C EP 0961805 A	27-01-2000 08-12-1999

5 /

**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENNS**

PCT

REC'D 22 NOV 2001
WIPO PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Annehmers oder Anwalts 266-01 PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02661	Internationales Anmeldedatum (<i>Tag/Monat/Jahr</i>) 05/08/2000	Prioritätsdatum (<i>Tag/Monat/Jahr</i>) 06/08/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L3/02		
Annehmer BIOP BIOPOLYMER GMBH et al.		

<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Annehmer gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 6 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 3 Blätter.</p>
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input checked="" type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 24/01/2001	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 20.11.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Gerber, M Tel. Nr. +49 89 2399 8528



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02661

I. Grundlag des B richten

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-11 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-19 mit Telefax vom 07/11/2001

Zeichnungen, Blätter:

1/1 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/DE00/02661

Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche 1-19
	Nein: Ansprüche
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche 1-19
	Nein: Ansprüche
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche 1-19
	Nein: Ansprüche

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in vollem Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

Es wird auf das folgende Dokument verwiesen:

D1: WO 99 25756 A (BIOP BIOPOLYMER GMBH) 27. Mai 1999

1. Artikel 33(2) PCT

1.1. D1, das als nächstliegender Stand der Technik angesehen wird, offenbart eine Komponente (Verträglichkeitsvermittler) aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas, die zusammen mit Stärke und Polyvinylacetat zu einem thermoplastischen Polymer-Blend extrudiert wird. Zu Herstellung dieser Komponente wurde **Polyvinylacetat in Gegenwart katalytischer Zusätze von niedermolekularen, organischen Mono-, Di- und Trihydroxylverbindungen unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats in Batch-Prozess bis zu 90% Hydrolisierungsgrad verseift**. Ferner beschreibt D1 die Verwendung diese Polymer-Blends zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten (Siehe Seite 1, Zeile 3-7).

Die Verwendung eines aciden Katalysators verursacht eine Änderung der molekularen Struktur des Blends, was zu verbesserten mechanischen Eigenschaften führt. Deshalb kann der Gegenstand des **Anspruchs 1** sowie seine abhängigen **Ansprüchen 2-4** als neu gegenüber dem vorliegenden Stand der Technik betrachten werden.

1.2. Der Gegenstand des Anspruchs 5 unterscheidet sich vom Verfahren gemäß D1 dadurch, daß die Mischung in Gegenwart eines aciden Katalysators extrudiert wird. Der Gegenstand der **Ansprüche 5-18** ist somit neu gegenüber dem vorliegenden Stand der Technik.

2. Artikel 33(3) PCT

2.1. Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, ein Verfahren zur Herstellung von Polymer-Blends auf Basis thermoplastischer



Stärke mit verbesserten Eigenschaften zu schaffen.

Die Anmelderin hat in zahlreichen Beispielen gezeigt, daß die gestellte Aufgabe durch das beanspruchte Verfahren gelöst werden konnte (Siehe die Tabelle auf Seite 11).

Durch die Verwendung eines aciden Katalysators ist die Schmelzviskosität eines erfindungsgemäßen Polymer-Blends bei 130°C höher als katalysatorfrei hergestellte Mischungen (Siehe Seite 6, Zeile 4-6). Aus den Beispielen 15 und 16 ist zu erkennen, daß die Zugfestigkeit der Folien erhöht wird, wenn ein saurer Katalysator zugesetzt wird. Aus den Werten 2, 4 und 5 auf Seite 6 und aus dem Passus auf Seite 4, Zeile 16-26, geht zusätzlich hervor, daß der acide Katalysator eine Umesterungs- bzw. Vernetzungsreaktion von Stärke, Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis und Polymer in Gegenwart von Wasser ohne Nachteile hinsichtlich eines zu starken Abbaus der Molmasse bewirkt.

D1 enthält nicht den geringsten Hinweis darauf, einen solchen aciden Katalysator im Herstellungsverfahren eines thermoplastischen Polymer-Blends zu verwenden, wobei die obigen Vorteile erzielt werden können. Daher ist der Gegenstand des Anspruchs 5 nicht nahegelegt.

Die **Ansprüche 6-18** sind vom Anspruch 5 abhängig und erfüllen damit ebenfalls die Erfordernisse des PCT in bezug auf erforderliche Tätigkeit.

2.2. Die vorliegenden **Produkt-Ansprüche 1-4** sowie der **Anwendungsanspruch 19** sind deswegen auch als erforderlich zu sehen.

3. Artikel 33(4) PCT

Die Gegenstände der **Ansprüche 1-19** sind gewerblich anwendbar.

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

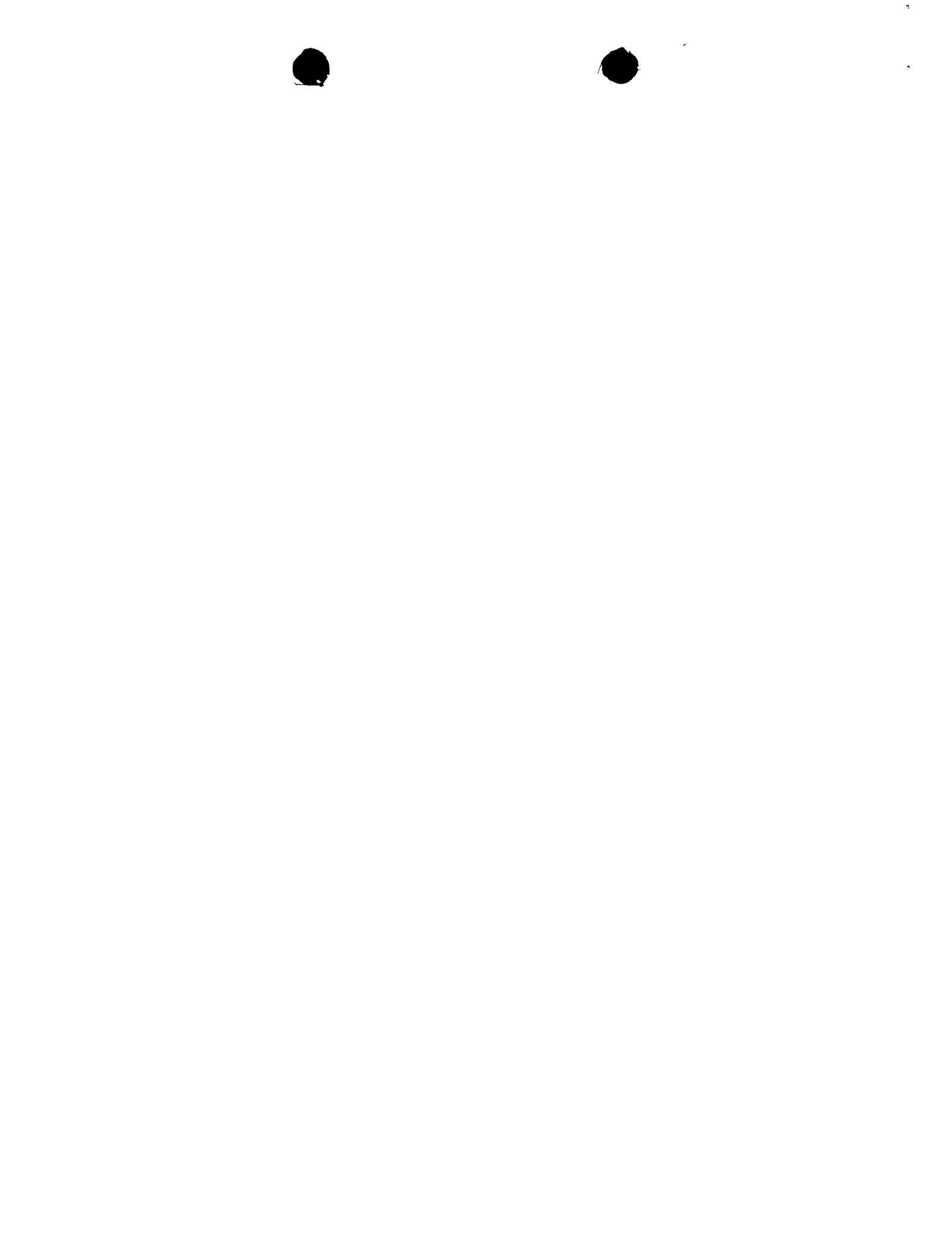
1. Der in dem **Anspruch 5** benutzte relative Begriff "niederen polyfunktionellen Alkoholen" hat keine allgemein anerkannte Bedeutung und läßt den Leser über die



Bedeutung des betreffenden technischen Merkmals im Ungewissen (Siehe eine Definition dafür auf Seite 1, Zeile 23-24). Dies hat zur Folge, daß die Definition des Gegenstands dieses Anspruchs nicht klar ist (Artikel 6 PCT).

2. Die Ansprüche 2-4, 8, 10 und 11 werden nicht, wie in Artikel 6 PCT vorgeschrieben, durch die Beschreibung gestützt, da ihr Umfang über den durch die Beschreibung gerechtfertigten Umfang hinausgeht.

3. In den Ansprüchen 6, 7 und 8 hat der Ausdruck "wie" und die bevorzugten Ausführungsformen, die diesen Ausdruck folgen, keine beschränkende Wirkung auf den Umfang der Ansprüche. Daher sollten diese bevorzugte Ausführungsformen entweder gestrichen oder zum Gegenstand von weiteren Unteransprüchen gemacht werden.



Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polymer-Blend mit einer bikontinuierlichen Phasenstruktur aus thermoplastischer Stärke, mindestens einem synthetischen Polymer und einer Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis, erhältlich durch reaktive Extrusion einer Mischung von nativer Stärke und wenigstens einem hydrophoben Polymer unter Zusatz einer hydrolysierten Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und von niederen polyfunktionellen Alkoholen oder/und Wasser in Gegenwart eines aciden Katalysators.
2. Thermoplastisches Polymer-Blend nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es im weiteren Streckmittel, Füllstoffe, Gleitmittel, Fließmittel, Farbstoff, Pigmente oder Mischungen davon enthält.
3. Thermoplastisches Polymer-Blend nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bezogen auf die Gesamtzusammensetzung 30-70 Gew% thermoplastische Stärke, 20-40Gew% synthetisches Polymer und 6-25 Gew% Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis und gegebenenfalls eine acide Katalysatorkomponente enthält.
4. Thermoplastisches Polymer-Blend nach Anspruch 1, wobei das synthetische Polymer ein biologisch abbaubarer aliphatischer Polyester oder deren Copolymeren oder Polyvinylacetat oder deren Copolymeren oder ein wasserfestes Stärkederivat oder Cellulosederivat oder Polyvinylalkohol oder deren Copolymeren oder ein wasserfestes Stärke- oder Cellulosederivat ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polymerblends durch reaktive Extrusion einer Mischung von nativer Stärke und wenigstens einem hydrophoben Polymer unter Zusatz einer hydrolysierten Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und von niederen polyfunktionellen Alkoholen oder/und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Gegenwart eines aciden Katalysators extrudiert wird.



6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der acide Katalysator eine Organometallverbindung, wie Dibutylzinnoxid, Dibutylzinnidilaurat, Tetra-2-ethylhexyltitanat, Triethanolaminzirkonat, mit Milchsäure chelatisierte Titanat-Verbindung, Triethanolamintitanat oder/und Alkyltitanate, ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der acide Katalysator eine Lewissäure (wie z. B. Triphenylphosphit) ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 0,5 bis 2 % des aciden Katalysators, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der acide Katalysator eine Säure, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder/und p-Toluolsulfonsäure, ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 0,05 bis 0,2 % des aciden Katalysators, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der hydrolysierten Komponente das Polyvinylacetat auf einen Hydrolysegrad von 20 bis 70 % verseift wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylacetat auf einen Hydrolysegrad von 30 % bis 55 % verseift wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion mit Natronlauge bei 120 - 140°C verseift wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierte Komponente auf Polyvinylacetat-Basis auf einen Restfeuchtegehalt von 15 - 35 % eingestellt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die native Stärke, die hydrolysierte Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und der Katalysator zu einer gut fließenden Pulvermischung vermengt werden.



16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulvermischung ca. 1 % Stearinsäure, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zugesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulvermischung ca. 1 % gefällte Kieselsäure, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zugesetzt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator vermischt mit dem Glycerin flüssig dosiert wird.
19. Verwendung eines thermoplastischen Polymer-Blends nach jeweils einem der Ansprüche 1 bis 18 für die Herstellung von Spritzguß-, Tiefzieh- oder Blasformteilen, Folien oder Faserrohstoffen sowie als Material für Schmelzebeschichtungen.



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT
FÜR DEM GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

(Artikel 18 sowie Regeln 43 und 44 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 266-01 PCT	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übermittlung des internationalen Recherchenberichts (Formblatt PCT/ISA/220) sowie, soweit zutreffend, nachstehender Punkt 5
Internationales Aktenzeichen PCT/DE 00/ 02661	Internationales Anmeldedatum <i>(Tag/Monat/Jahr)</i> 05/08/2000	(Frühestes) Prioritätsdatum <i>(Tag/Monat/Jahr)</i> 06/08/1999
Anmelder BIOP BIOPOLYMER GMBH et al.		

Dieser internationale Recherchenbericht wurde von der Internationalen Recherchenbehörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 18 übermittelt. Eine Kopie wird dem Internationalen Büro übermittelt.

Dieser internationale Recherchenbericht umfaßt insgesamt 2 Blätter.

Darüber hinaus liegt ihm jeweils eine Kopie der in diesem Bericht genannten Unterlagen zum Stand der Technik bei.

1. Grundlage des Berichts

- a. Hinsichtlich der **Sprache** ist die internationale Recherche auf der Grundlage der internationalen Anmeldung in der Sprache durchgeführt worden, in der sie eingereicht wurde, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.
 - Die internationale Recherche ist auf der Grundlage einer bei der Behörde eingereichten Übersetzung der internationalen Anmeldung (Regel 23.1 b)) durchgeführt worden.
- b. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale Recherche auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das
 - in der internationalen Anmeldung in Schriftlicher Form enthalten ist.
 - zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
 - bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
 - Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
 - Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfaßten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.
2. **Bestimmte Ansprüche haben sich als nicht recherchierbar erwiesen** (siehe Feld I).
3. **Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung** (siehe Feld II).

4. Hinsichtlich der Bezeichnung der Erfindung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 wurde der Wortlaut von der Behörde wie folgt festgesetzt:

5. Hinsichtlich der Zusammenfassung

wird der vom Anmelder eingereichte Wortlaut genehmigt.
 wurde der Wortlaut nach Regel 38.2b) in der in Feld III angegebenen Fassung von der Behörde festgesetzt. Der Anmelder kann der Behörde innerhalb eines Monats nach dem Datum der Absendung dieses internationalen Recherchenberichts eine Stellungnahme vorlegen.

6. Folgende Abbildung der Zeichnungen ist mit der Zusammenfassung zu veröffentlichen: Abb. Nr. _____

wie vom Anmelder vorgeschlagen
 weil der Anmelder selbst keine Abbildung vorgeschlagen hat.
 weil diese Abbildung die Erfindung besser kennzeichnet.

keine der Abb.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

/DE 00/02661

A. Klassifizierung des Anmeldungsgegenstandes
IPK 7 C08L3/02 // (C08L3/02, 101:00, 29:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 99 25756 A (BIOP BIOPOLYMER GMBH) 27. Mai 1999 (1999-05-27) Zusammenfassung -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldeatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldeatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldeatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

11. Dezember 2000

20/12/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mazet, J-F



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/DE 00/02661

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9925756 A	27-05-1999	DE 19750846 C EP 0961805 A	27-01-2000 08-12-1999



PCT

ELTOGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 77/02, C08L 3/02 // (C08L 3/02, 31:04, 83:02)		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/25756
			(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Mai 1999 (27.05.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE98/03385		(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(22) Internationales Anmeldedatum: 16. November 1998 (16.11.98)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>	
(30) Prioritätsdaten: 197 50 846.4 17. November 1997 (17.11.97) DE			
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BIOP BIOPOLYMER GMBH [DE/DE]; Gostritzer Strasse 61–63, D–01217 Dresden (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): BERGER, Werner [-/DE]; Caspar-David-Friedrich-Strasse 38, D–01217 Dresden (DE). JEROMIN, Lutz [-/DE]; Kötzschenbrodaer Strasse 199, D–01445 Radebeul (DE). MIERAU, Uta [-/DE]; Stübelallee 39, D–01309 Dresden (DE). OPITZ, Guntram [-/DE]; Breitenauer Strasse 7, D–01279 Dresden (DE).			
(74) Anwalt: WEISSFLOH, Ingo; Ilberg & Weissfloh, Prellerstrasse 26, D–01309 Dresden (DE).			
(54) Title: COMPONENT FOR PRODUCING POLYMER MIXTURES ON THE BASIS OF STARCH AND A METHOD FOR PRODUCING THE SAME			
(54) Bezeichnung: KOMPONENTE ZUR HERSTELLUNG VON POLYMERMISCHUNGEN AUF DER BASIS VON STÄRKE UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DER KOMPONENTE			
(57) Abstract			
<p>The invention relates to a component for producing thermoplastic moldable, highly water resistant, biodegradable and bright polymer mixtures on the basis of starch whose water resistance and biodegradability can be adjusted. The inventive component can also be used in order to produce foils, semifinished or finished products, for example, for packaging, containers, gardening needs, especially cultivation aids and other purposes. In addition, the invention relates to a method for producing the component from polyvinyl acetate and alkali silicate. A suspension of polyvinyl acetate is hydrolyzed and saponified in the presence of catalytic additions, especially such as glycerol, in the batch process by adding the alkali silicate and hydroxides at high temperatures. Organosilicates having a large homogeneity and fineness are yielded. Small additions of this component have a positive effect on the phase compatibility of the hydrophilic starch and a hydrophobic polymer, such as polyvinyl acetate, during the blending production in the extruder. The properties of the extruded product are considerably improved.</p>			
(57) Zusammenfassung			
<p>Die Erfindung betrifft eine Komponente zur Herstellung von thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischungen auf der Basis von Stärke, deren Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit einstellbar ist, und die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten, z.B. für Verpackungen, Behälter, Gärtnerbedarf, insbesondere Anzuchthilfen, und anderweitig eingesetzt werden kann sowie ein Verfahren zur Herstellung der Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Silikat. Eine Suspension von Polyvinylacetat wird in Gegenwart katalytischer Zusätze, wie insbesondere Glycerol, im Batch-Prozeß durch Zugabe des Alkali-Silikats und von Hydroxiden bei hohen Temperaturen hydrolysiert und verseift. Es entstehen Organosilikate großer Homogenität und Feinheit. Geringe Zusätze dieser Komponente wirken positiv auf die Phasenverträglichkeit der hydrophilen Stärke und eines hydrophoben Polymers, wie Polyvinylacetat, während der Blendherstellung im Extruder. Die Eigenschaften der extrudierten Produkte werden wesentlich verbessert.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Komponente zur Herstellung von Polymermischungen auf der Basis von Stärke und Verfahren zur Herstellung der Komponente

Die Erfindung betrifft eine Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas zur Herstellung von thermoplastisch verformbaren, gut wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren und hellen Polymermischungen auf der Basis von Stärke, die zur Herstellung von Folien, Halbzeugen oder Fertigprodukten, z.B. für Verpackungen, Behälter, Gärtnereibedarf, insbesondere Anzuchthilfen, und anderweitig eingesetzt werden kann und ein Verfahren zur Herstellung der Komponente.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung und Verformung von thermoplastischer Stärke (TPS) allein oder als Polymermischung bzw. Polymerschmelze oder Polymerblend (im folgenden Polymermischung) bekannt geworden. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel ausgeführt, neue bzw. erweiterte Einsatzfelder für nachwachsende Rohstoffe zu erschließen.

Grundlage aller bisher bekannten Erfindungen ist die Erkenntnis, daß die körnige Struktur nativer Stärke zuerst mit definierten Anteilen an Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, 1,3-Butandiol, Di-glycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Di-methylsulfoxid, Di-methylformamid, Di-methylharnstoff, Dimethylacetamid und/oder anderen Zusatzstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zu thermoplastischen Material mit Hilfe von konventionellen Extrudern umgewandelt und dann verformt werden kann.

Der Gebrauchswert des Extrudats und der aus ihm hergestellten Produkte ist gering. Insbesondere ist das Material stark hydrophil.

Neuere Vorschläge befassen sich mit der Zumischung synthetisch gewonnener wasserfester Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen, Polycaprolacton als Mischkomponente für Stärke. Dabei tritt aber das Problem auf, daß die Verträglichkeit zwischen den Polymerkomponenten ungenügend ist und die biologische Abbaubarkeit bzw. auch die Kostenstruktur ungünstig werden.

Der Stand der Technik ist umfassend im Schrifttum dokumentiert. Als Bezug sei auf die Publikation von R.F.T. Stepto et al., „Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the

Presence of Water" Chimia 41 (1987) Nr.3, S.76-81 und die dort zitierte Literatur sowie beispielhaft auf die Patente DE 4116404, EP 0327505, DE 4038732, US 5106890, DE 4117628, WO 94/04600, DE 4209095, DE 4122212, EP 0404723 oder EP 407350 hingewiesen.

In DE 40 38 732 wird im Extruder die mit Wasser und Glycerol plastifizierte Stärke mit vorwiegend Polyvinylacetat zu einer Polymermischung verarbeitet. Das Extrudat hat gegenüber TPS eine bessere Wasserresistenz. Bei höheren Stärkeanteilen färben sich das Extrudat bzw. aus ihm hergestellte Flaschen gelblich bis bräunlich. Der Stärkeeinsatz ist dadurch auf unter 50 % beschränkt.

Es wurde bereits eine leicht saure bis neutrale Komponente aus Polyvinylacetat und Wasserglas vorgeschlagen (DE 195 33 800), mit dem ein Polymergemisch aus Stärke und einem hydrophoben Polymer, z.B. Polyvinylacetat, extrudiert werden kann. Die Komponente wird aus Wasserglas und Polyvinylacetat sowie gegebenenfalls weiteren Säurekomponenten zur Einstellung des pH-Wertes im Extrusions-Prozeß bei intensiver Durchmischung hergestellt. Es wurde gefunden, daß bereits geringe Zusätze dieser Komponente eine erhebliche qualitative Verbesserung des Extrudats und der aus ihm hergestellten Erzeugnisse ergibt. Ohne oder nur mit geringer Verfärbung und bei Beibehaltung bzw. Verbesserung der Wasserformbeständigkeit kann gegenüber dem Stand der Technik erheblich mehr native Stärke eingesetzt werden. Offensichtlich trägt die Komponente dazu bei, daß die beiden an sich mischungsunverträglichen Phasen, die hydrophile thermoplastische Stärke und das hydrophobe Polymer bis zu einem gewissen Grad mischbar werden.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Qualität der Endprodukte hinsichtlich der Wasserformbeständigkeit und Festigkeit noch weiter verbessert werden muß. Insbesondere war es auch nicht möglich, dünne Folien unter ca. 300 µ m Dicke herzustellen.

Ausgehend von dem ökologischen Ziel, nachwachsende Rohstoffe zur wirtschaftlichen Herstellung umweltverträglicher Produkte noch stärker zu nutzen, bestand in der vorliegenden Erfindung die Aufgabe, eine Komponente anzugeben, mit der aus thermoplastischer Stärke und einem hydrophoben Polymer, zum Beispiel Polyvinylacetat, qualitativ hochwertigere thermoplastisch verformbare, biologisch abbaubare Polymergemische extrudiert werden können, sowie ein Verfahren zur

Herstellung der Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas anzugeben.

Erfindungsgemäß wird die Komponente dadurch gewonnen, daß das Polyvinylacetat in Gegenwart katalytischer Zusätze von niedermolekularen, organischen Mono-, Di- und Trihydroxylverbindungen (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Glycerol) unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats im Batch-Prozeß hydrolysiert und verseift wird.

Die Komponente enthält Organosilikate großer Homogenität und Feinheit aus teilverseiftem Polyvinylacetat und Alkalisilikatlösung, weitere in situ hergestellte Reaktionsprodukte und Reste des bei seiner Herstellung verwendeten Katalysators.

Charakteristisch für die Reaktionsführung ist, daß das Polyvinylacetat in ca. 50-%iger Suspension mit dem Katalysator vorgelegt und bei starker Durchmischung die basischen Verbindungen vor der Alkalisilikatlösung oder zusammen mit dieser zugegeben werden.

Es hat sich gezeigt, daß mit dieser Komponente Polymergemische mit hohen Stärkeanteilen analog zu DE 195 33 800 extrudiert werden können. Die aus diesen Polymergemischen hergestellten Produkte haben, wie in den Ausführungsbeispielen näher gezeigt wird, in mehreren Parametern eine deutlich höhere Qualität. Insbesondere ist es bereits jetzt möglich Folien mit einer Stärke von unter 100 µm herzustellen.

Es wurden bereits verschiedene Modifikationen gefunden.

Insbesondere bei einer Vorverseifung des Polyvinylacetats mit Calciumhydroxid entsteht eine Komponente, mit der biologisch abbaubare Polymergemische hoher Festigkeit produziert werden können. Mit Calciumhydroxid und Natriumdisilikat (anstelle von Wasserglas) wurden die bisher besten Werte erzielt.

Auch geringe Zusätze von nativer Stärke und Vinylacetat oder von polyfunktionellem Silan (z.B.

Dynasilan GLYMO der Fa. Hüls) bei der Herstellung der Komponente verbessern die Qualität der Endprodukte.

Die Komponente ist bei Raumtemperatur fest und oberhalb 40 °C eine strukturierte Flüssigkeit. Nach Entnahme aus dem Mischer kann überschüssiges Wasser durch Zentrifugieren entfernt werden. Üblicherweise verbleibt in dem Produkt eine Restfeuchte von 35% bis 40%. In ihr ist der verwendete Katalysator etwa proportional zu den eingesetzten Mengen Katalysator/Flüssigkeit enthalten.

Die Erfindung wird nachfolgend an mehreren Ausführungsbeispielen näher dargestellt.

Die Herstellung der verschiedenen Komponenten erfolgt in einem diskontinuierlich arbeitenden Fest-Flüssig-Mischer der Firma Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH. Der Mischer ist ausgerüstet mit einem über die Drehzahl regulierbaren Schleuderwerk (max. ca. 350 U/min) und einem Messerkopf, betreibbar bei konstanter Drehzahl. Das Auffiezen erfolgt durch den Doppelmantel des Mixers mittels drucküberlagertem Temperiersystem oder mit Direktdampf.

Nach Erreichen der Reaktionstemperatur von 120 bis 140 °C sind Reaktionszeiten von 1 bis 2 Stunden erforderlich.

Eingesetzt werden: Eine 55%-ige Polyvinylacetat-Suspension, 99,5%-iges Glycerol, 40%-iges Na-Wasserglas 37/40 sowie NaOH oder/und Ca(OH)₂.

Zur Ermittlung der Qualität wurden mit jeweils 10 % der entsprechenden Komponente Polymergemische auf der Basis von Polyvinylacetat und Stärke analog der DE 195 33 800 extrudiert und aus ihnen Probekörper und Flachfolien hergestellt. Das Masseverhältnis Stärke zu Polyvinylacetat betrug gleichbleibend in allen Versuchen 3:1.

Quellgrad (Q in %) und Löslichkeit (L in %) wurden an den Probekörpern ermittelt, die in Wasser bei Raumtemperatur über 24 Stunden gelagert wurden. Dabei entspricht der Quellgrad dem Quotienten aus der Massendifferenz vom ungetrockneten gequollenen Probekörper (m_Q) und dem

gleichen, getrockneten Probekörper vor der Quellung (m_A) zur Ausgangsmasse des trockenen Probekörpers vor der Quellung (m_A):

$$Q = \frac{m_Q - m_A}{m_A} \quad (\text{in \%})$$

Die Löslichkeit errechnet sich aus der Masse der getrockneten Ausgangsprobe (m_A), vermindert um die Masse der gewässerten, getrockneten Probe (m_G) und bezogen auf die Masse der getrockneten Ausgangsprobe:

$$L = \frac{m_A - m_G}{m_A} \quad (\text{in \%})$$

Zugfestigkeit (σ in MPa), Dehnung (ϵ in %) und E-Modul (in MPa) wurden an Prüfkörpern in Form von Schulterstäben ($L: 75 \text{ mm}$, $B_{\text{schulter}}: 13 \text{ mm}$, $B_{\text{steg}}: 4 \text{ mm}$) bestimmt. Diese wurden aus bei 130°C extrudierten Flachfolien ausgestanzt und über 24 Stunden bei 50% relativer Luftfeuchte gelagert. Die Prüfgeschwindigkeit betrug 200 mm/min, die Messungen wurden gemäß ISO 527 durchgeführt.

Die in der Tabelle (s. u.) angegebenen Zahlenwerte stellen Mittelwerte aus mehreren vergleichbaren Messungen dar.

Beispiel 1

In den unbeheizten Labormischer werden 1600 g Polyvinylacetat-Suspension und 120 g Glycerol eingewogen und unter Rühren mit Schleuderwerk ($n: 300 - 350 \text{ U/min}$) auf die Reaktionstemperatur von 140°C aufgeheizt. 900 g der Natronwasserglaslösung, angereichert mit 171 g Natriumhydroxid, werden über eine Mikrodosierpumpe in das heiße Reaktionsmedium gegen den im Mischerinnenraum existierenden Druck, der der Temperatur und dem Wassergehalt entspricht, kontinuierlich dosiert. Die Dosiergeschwindigkeit wurde so gewählt, daß mit Abschluß der Dosierung die angestrebten

Reaktionen im wesentlichen vollzogen waren. Im Beispiel betrug die Dosier- und Reaktionszeit 2h. Während der gesamten Dosierzeit ist neben dem Schleuderwerk auch der Messerkopf eingeschaltet. Nach der Dosierung der Natronglaswasserlösung wird mit 0,25N Natronlauge gespült, um das restliche Wasserglas der Reaktionsmischung zuzuführen.

Die Eigenschaften der extrudierten Polymermischung enthält die nachfolgende Tabelle unter Beispiel 1.

Zum Vergleich wurde eine Komponente analog zu DE 195 33 800, aber ebenfalls im Batch-Prozeß (also unter besseren Bedingungen) hergestellt. Die Eigenschaften der extrudierten Polymermischung enthält die nachfolgende Tabelle unter Beispiel 0.

Es ist zu erkennen, daß die Werte des mit der erfindungsgemäß hergestellten Komponente extrudierten Polymergehäcks verbessert sind. Vor allem aber konnten wesentlich dünnere Folien als bisher hergestellt werden.

Beispiel 2

Wie Beispiel 1, jedoch anstelle der dem Natronwasserglas zugesetzten Menge Natriumhydroxid wird eine äquimolare Menge Calciumhydroxid dem Reaktionsansatz zugesetzt. Nach dem Aufheizen wird das Wasserglas mit der Mikrodosierpumpe zudosiert und die Reaktion nach der unter Beispiel 1 beschriebenen Verfahrensweise beendet.

Beispiel 3

Das Calciumhydroxid wird in die Polyvinylacetat-/Glycerolmischung eingewogen und innig homogenisiert. Anschließend wird der Ansatz auf Reaktionstemperatur gebracht und über 1 h belassen. Danach erfolgt die Dosierung des Natronwasserglasses wie in den Beispielen 1 und 2.

Durch Variation der Reaktionszeit und -temperatur sowie der Konzentration der basischen

Ausgangsstoffe kann der Grad der Vorverseifung variiert werden.

Durch den Einsatz von Calciumhydroxid und insbesondere durch die Variante der Vorverseifung wird die Wasserfestigkeit des Polymergemischs verbessert (s. Tabelle, Beispiele 2 und 3).

Beispiel 4

Dem Reaktionsansatz werden 5 % native Kartoffelstärke, bezogen auf die Einwaage der Polyvinylacetat-Suspension, vor der Verseifung zugegeben und auf die in Beispiel 1 beschriebene Weise umgesetzt. Gegenüber den Werten aus Beispiel 1 tritt eine gewisse Verschlechterung auf (Tabelle, Beispiel 4)

Beispiel 5:

Dem umgesetzten Reaktionsprodukt aus Polyvinylacetat, Natriunthydroxid und Natronwasserglas werden 5 % Kartoffelstärke und 0,5 % Vinylacetat, bezogen auf die Einwaage der Polyvinylacetat-Suspension zugesetzt und eine einstündige Umesterung bei 40 °C durchgeführt. Die Produkteigenschaften verbessern sich wesentlich. (Tabelle, Beispiel 5)

Beispiel 6:

Der Zusatz von 5 % eines polyfunktionellen Silans (Dynasilan GLYMO, Fa. Hüls), bezogen auf die Masse des durch das Natronwasserglas in die Komponente eingebrachten Silikates, wirkt ebenfalls positiv auf die Eigenschaften des extrudierten Compounds (Tabelle, Beispiel 6). Hierzu wird die eingewogene Menge des Silans der fertigen Komponente bei einer Temperatur unter 100 °C zugemischt. Die Masse wird auf 120 °C erhitzt und 20 min bei dieser Temperatur gerührt.

Beispiel 7:

Eine weitere Möglichkeit der Beeinflussung des Eigenschaftsbildes extrudierter Stärke/Polyvinylacetat-Mischungen eröffnet sich durch die Synthese einer Komponente, bestehend aus der Polyvinylacetat-Suspension zum Teil verseift mit Calciumhydroxid, und Natriumdisilikat. Die Zusammensetzung des Reaktionsansatzes wird dabei so gewählt, daß sie dem Verseifungsgrad und Silikatgehalt der Komponente gemäß Beispiel 1 entspricht. Die Polyvinylacetat-Suspension, Calciumhydroxid und Natriumdisilikat werden eingewogen, auf Reaktionstemperatur gebracht und eine der Wasserglasdosierung entsprechende Zeit (2 h) bei dieser Temperatur gehalten. (Tabelle, Beispiel 7)

Tabelle: Eigenschaftswerte der mit den verschiedenen erfundungsgemäßen Komponenten (Beispiele 1 bis 7) und der Vergleichskomponente (Beispiel 0) extrudierten Polymergemische

Bsp.	Komponente	Q (%)	L (%)	σ (MPa)	ε (%)	E-Modul (MPa)
0	Rezeptur gemäß DE 195 33 800	142	20	8.0	80	76
1	NaOH in Natronwasserglas gelöst	113	16	10.9	74	88
2	Ca(OH) ₂ , ohne Vorverseifung	95	17	9.8	91	126
3	Ca(OH) ₂ , mit Vorverseifung	90	16	10.5	77	155
4	mit Kartoffelstärke	129	21	6.7	118	23
5	mit Kartoffelstärke und Vinylacetat	105	14	12.6	62	293
6	mit Dynasilan GLYMO	106	15	13.4	75	216
7	mit Ca(OH) ₂ und Natriumdisilikat	87	15	15.4	56	464

Patentansprüche

1. Komponente zur Herstellung von Polymergemischen aus thermoplastifizierter Stärke und einem hydrophoben Polymer, z.B. Polyvinylacetat,
gekennzeichnet dadurch,
daß die Komponente Organosilikate mit einer weitgehend homogenen Struktur aus teilverseiftem Polyvinylacetat und Alkalisilikatlösung, weitere in situ hergestellte Reaktionsprodukte und Reste des bei seiner Herstellung verwendeten Katalysators enthält.
2. Verfahren zur Herstellung einer Komponente aus Polyvinylacetat und Alkalisilikat, wie insbesondere Alkali-Wasserglas, bei intensiver Durchmischung und Scherung, erhöhter Temperatur und erhöhtem Druck - für die Herstellung von Polymergemischen aus thermoplastifizierter Stärke und einem hydrophoben Polymer, wie insbesondere Polyvinylacetat, -
gekennzeichnet dadurch,
daß das Polyvinylacetat in Gegenwart eines Katalysators unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats hydrolisiert und verseift wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß das Polyvinylacetat mit basisch reagierenden Verbindungen bis zu einem Hydrolysegrad von 10% bis 40%, vorzugsweise 20% bis 30% vorverseift und anschließend auf einen Hydrolysegrad zwischen 50% und 100%, bevorzugt zwischen 60% und 90%, vorzugsweise 70% bis 80% endverseift wird.
4. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß aus dem Polyvinylacetat und dem Wasserglas, beginnend bei einem pH-Wert 9-10, ein leicht alkalisches Organosilikat mit einem pH-Wert von ca. 7 bis 8,5 aufgebaut wird.

5. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß zusammen mit dem alkalischen Wasserglas oder zuvor ein Hydroxid zugesetzt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5,
gekennzeichnet dadurch,
daß dem Polyvinylacetat Calciumhydroxid bis zum Erreichen eines Verseifungsgrades zwischen 10% und 40%, bevorzugt 20% bis 30% zugesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß als Katalysator niedermolekulare Hydroxyverbindungen, wie niedermolekulare Alkohole (Methanol, Ethanol), oder/und Polyhydroxylverbindungen der Art Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Glycerol einzeln oder als Gemisch zugesetzt werden.
8. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß die Gesamtheit der zugesetzten Katalysatorverbindungen eine Menge von 0,5% bis 20%, vorzugsweise 5% bis 17% und insbesondere 10% bis 15%, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates, nicht überschreitet.
9. Verfahren nach Anspruch 8,
gekennzeichnet dadurch,
daß im Chargenprozeß Polyvinylacetat in Form einer wäßrigen Suspension vorgelegt, auf die Reaktionstemperatur von 100 °C bis 160 °C, bevorzugt 120 °C bis 150 °C, vorzugsweise 140 °C aufgeheizt, kontinuierlich die basisch reagierende Verbindung zur Vorverseifung zudosiert und nach Erreichen des gewünschten Verseifungsgrades auf Reaktionstemperatur die alkalische Wasserglaslösung zudosiert wird.

10. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß das Mischungsverhältnis Polyvinylacetat zum Alkali-Silikat, ausgedrückt in Masseanteilen des Feststoffes, im Bereich 50 : 50 bis 80 : 20, bevorzugt 65 : 35 bis 75 : 25 liegt.
11. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß anstelle der Alkali-Silikatlösung wenigstens teilweise Natriumdisilikat und ein Hydroxid eingesetzt wird.
12. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß dem Reaktionsansatz oder der Komponente ein oder mehrere polyfunktionelle Silane zugesetzt werden.
13. Verfahren nach Anspruch 12,
gekennzeichnet dadurch,
daß der Silan-Masseanteil 3 bis 15 % der mit der Alkalisilikatlösung eingebrachten Silikatmenge beträgt.
14. Verfahren nach Anspruch 2,
gekennzeichnet dadurch,
daß dem Reaktionsansatz oder der Komponente native Stärke zugegeben wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14,
gekennzeichnet dadurch,
daß 5 bis 15% native Stärke, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates zugegeben wird.

16. Verfahren nach Anspruch 14,
gekennzeichnet dadurch,
daß zusammen mit der Stärke Vinylacetat zugegeben wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16,
gekennzeichnet dadurch,
daß 0,5 bis 1,5 % Vinylacetat, bezogen auf die Masse des Polyvinylacetates zugegeben wird.

INTERNAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 98/03385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G77/02 C08L3/02 // (C08L3/02, 31:04, 83:02)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 195 33 800 A (BERGER WERNER PROF DR RER NAT ; JEROMIN LUTZ DR (DE)) 10 April 1997 cited in the application see claim 1	1
A	see claims 1-13; examples 1-8 ---	2-17
A	DE 40 38 732 A (HENKEL KGAA) 11 June 1992 cited in the application see claims 1-12 ---	1-17
A	DE 196 11 671 A (LAY GUSTAV) 9 January 1997 see claim 1; example 1 ---	1-17
A	DE 195 18 802 A (HENKEL KGAA) 28 November 1996 see claim 1; example 1 -----	1

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

16 March 1999

25/03/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/DE 98/03385

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 19533800	A 10-04-1997	NONE		
DE 4038732	A 11-06-1992	WO 9210539 A	25-06-1992	
		EP 0560823 A	22-09-1993	
		JP 6503110 T	07-04-1994	
		US 5439953 A	08-08-1995	
DE 19611671	A 09-01-1997	NONE		
DE 19518802	A 28-11-1996	WO 9637544 A	28-11-1996	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/DE 98/03385

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G77/02 C08L3/02 // (C08L3/02, 31:04, 83:02)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C08L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 195 33 800 A (BERGER WERNER PROF DR RER NAT ; JEROMIN LUTZ DR (DE)) 10. April 1997 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1	1
A	siehe Ansprüche 1-13; Beispiele 1-8 ---	2-17
A	DE 40 38 732 A (HENKEL KGAA) 11. Juni 1992 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1-12 ---	1-17
A	DE 196 11 671 A (LAY GUSTAV) 9. Januar 1997 siehe Anspruch 1; Beispiel 1 ---	1-17
A	DE 195 18 802 A (HENKEL KGAA) 28. November 1996 siehe Anspruch 1; Beispiel 1 -----	1

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

^a Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

16. März 1999

25/03/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

nationales Aktenzeichen

PCT/DE 98/03385

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19533800 A	10-04-1997	KEINE	
DE 4038732 A	11-06-1992	WO 9210539 A EP 0560823 A JP 6503110 T US 5439953 A	25-06-1992 22-09-1993 07-04-1994 08-08-1995
DE 19611671 A	09-01-1997	KEINE	
DE 19518802 A	28-11-1996	WO 9637544 A	28-11-1996

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

10/049,482
T4

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 266-01 PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/DE00/02661	International filing date (day month year) 05 August 2000 (05.08.00)	Priority date (day month year) 06 August 1999 (06.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 3/02		
Applicant BIOP BIOPOLYMER GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of _____ sheets, including this cover sheet.

This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I Basis of the report
- II Priority
- III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV Lack of unity of invention
- V Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability: citations and explanations supporting such statement
- VI Certain documents cited
- VII Certain defects in the international application
- VIII Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 24 January 2001 (24.01.01)	Date of completion of this report 20 November 2001 (20.11.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE00/02661

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.*):

 the international application as originally filed. the description. pages 1-11, as originally filed.

pages _____, filed with the demand.

pages _____, filed with the letter of _____.

pages _____, filed with the letter of _____.

 the claims. Nos. _____, as originally filed.

Nos. _____, as amended under Article 19.

Nos. _____, filed with the demand.

Nos. 1-19, filed with the letter of 07 November 2001 (07.11.2001).

Nos. _____, filed with the letter of _____.

 the drawings. sheets/fig 1/1, as originally filed.

sheets/fig _____, filed with the demand.

sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

 the description. pages _____ the claims. Nos. _____ the drawings. sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/DE 00/02661

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1 - 19	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

This report makes reference to the following document:

D1: WO-A-99/25756 (BIOP BIOPOLYMER GMBH), 27 May 1999.

1. PCT Article 33(2)

1.1 D1, which is considered the closest prior art, discloses a component (compatibiliser) of polyvinyl acetate and alkali water glass which is extruded together with starch and polyvinyl acetate to form a thermoplastic polymer blend. In order to produce this component, **polyvinyl acetate is saponified in the presence of catalytic quantities of low-molecular, organic monohydroxyl, dihydroxyl and trihydroxyl compounds with the continuous admixture of basic compounds and alkali silicate in a batch process until 90% hydrolysation is reached.** Moreover, D1 describes the use of these polymer blends for producing films, semifinished or finished products (page 1, lines 3-7).

The use of an acid catalyst changes the molecular structure of the blend, leading to improved mechanical properties. Consequently, the subject matter of **Claim 1** and of its dependent **Claims 2-4** can be considered novel

over the available prior art.

1.2 The subject matter of Claim 5 differs from the method of D1 in that the mixture is extruded in the presence of an acid catalyst. The subject matter of Claims 5-18 is therefore novel over the available prior art.

2. PCT Article 33(3)

3.1 The present invention can be considered to address the problem of devising a method for producing polymer blends based on thermoplastic starch and having improved properties.

The applicant has shown in numerous examples that the problem in question could be solved by the claimed method (see the table on page 11).

The use of an acid catalyst increases the melt viscosity of a claimed polymer blend at 130°C in relation to mixtures produced without a catalyst (page 6, lines 4-6). Examples 15 and 16 show that the tensile strength of films is increased when an acid catalyst is added. In addition, values 2, 4 and 5 on page 6 and the passage on page 4, lines 16-26, show that the acid catalyst causes an esterification or cross-linking reaction of starch, hydrolysis components based on PVAc and polymer in the presence of water, without the disadvantage of an excessively strong reduction in molar mass.

D1 does not contain any indication of the use of such an acid catalyst in the method for producing a thermoplastic polymer blend in order to achieve the above advantages. Consequently, the subject matter of Claim 5 is not obvious.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/DE 00/02661

Claims 6-18 are dependent on Claim 5 and therefore likewise meet the PCT requirements for inventive step.

2.2 The present product **Claims 1-4** and the use **Claim 19** should therefore also be considered inventive.

3. PCT Article 33(4)

The subjects of **Claims 1-19** are industrially applicable.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/DE 00/02661**VIII. Certain observations on the international application**

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

1. The relative expression used in **Claim 5**, "low polyfunctional alcohols", does not have a generally recognised meaning and leaves the reader uncertain as to the meaning of the technical feature in question (see its definition on page 1, lines 23-24). As a result, the definition of the subject matter of this claim is not clear (PCT Article 6).
2. **Claims 2-4, 8, 10 and 11** are not supported by the description, thereby contravening PCT Article 6, because their scope goes beyond the scope justified by the description.
3. In **Claims 6, 7 and 8**, the expression "such as" and the preferred embodiments that follow do not have a limiting effect on the scope of the claims. Consequently, these preferred embodiments should either be deleted or made into the subject matter of further dependent claims.



TENT COOPERATION TRE

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
US Department of Commerce
United States Patent and Trademark
Office, PCT,
2011 South Clark Place Room
CP2/5C24
Arlington, VA 22202
ETATS-UNIS D'AMERIQUE

Date of mailing (day/month/year) 07 May 2001 (07.05.01)	in the United States of America, AT THE RECEIPT ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No. PCT/DE00/02661	Applicant's or agent's file reference 266-01 PCT
International filing date (day/month/year) 05 August 2000 (05.08.00)	Priority date (day/month/year) 06 August 1999 (06.08.99)
Applicant BERGER, Werner et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

24 January 2001 (24.01.01)

in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election w

was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

<p>The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland</p> <p>Facsimile No.: (41-22) 740.14.35</p>	<p>Authorized officer</p> <p>Kiwa Mpay</p> <p>Telephone No.: (41-22) 338.83.38</p>
---	--

Thermoplastisches Polymer-Blend aus thermoplastischer Stärke sowie Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft ein thermoplastisches Polymer-Blend aus thermoplastischer Stärke sowie ein Verfahren zur Herstellung eines thermoplastisch verformbaren, wasserformbeständigen, biologisch abbaubaren Polymerblends auf der Basis von nativer Stärke, synthetischen Polymeren, wie z. B. aliphatische Polyester, und deren Copolymeren, Polyvinylacetat (PVAc), Polyvinylalkohol (PVOH) und anderen, vorzugsweise biologisch abbaubaren synthetischen Polymeren unter Zusatz einer Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis sowie von Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen durch reaktive Extrusion, vorzugsweise in Doppelwellenextrudern. Das Reaktionsprodukt kann in Abhängigkeit von der Produktzusammensetzung auf konventionellen Thermoplast-Verarbeitungsmaschinen zu Spritzguß-, Tiefzieh- und Blasformteilen sowie Folien mit einstellbaren Gebrauchswerteigenschaften, z. B. Wasserformbeständigkeit und biologische Abbaubarkeit, verarbeitet werden. Das erfindungsgemäße Polymer-Blend wird auch für Faserrohstoffe sowie als Material für Schmelzebeschichtungen verwendet.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Verfahren zur Herstellung und Verformung von thermoplastischer Stärke (TPS) allein oder in einer Polymermischung bzw. Polymerschmelze oder Polymerblend bekannt geworden. Diese Arbeiten wurden mit dem Ziel ausgeführt, neue bzw. erweiterte Einsatzfelder für nachwachsende Rohstoffe zu erschließen.

Es ist bekannt, die körnige Struktur nativer Stärke zuerst mit definierten Anteilen an Wasser oder/und niederen polyfunktionellen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Glycerol, 1,3-Butandiol, Diglycerid, entsprechende Ether, aber auch Verbindungen wie Dimethylsulfoxid, Dimethylformamid, Dimethylharnstoff, Dimethylacetamid und/oder anderen Zusatzstoffen durch einen thermomechanischen Aufschluß zu thermoplastischem Material mit Hilfe von konventionellen Doppelwellenextrudern aufzuschließen.

Der Gebrauchswert des Stärkeextrudats und der aus ihm hergestellten Produkte ist gering. Insbesondere ist das Material stark hydrophil, altert während der Lagerung und weist Verarbeitungsschwierigkeiten auf. Deshalb werden synthetisch gewonnene wasserfeste Polymere, wie z. B. Polyethylen, Polypropylen oder aliphatische (Co-)Polyester, aliphatisch-aromatische Copolyester, Polyesteramide, Polyesterurethane, wasserfeste Stärke-/ Cellulosederivate und/oder deren Mischungen der Stärke zugemischt. Dabei tritt aber das Problem auf, daß die Verträglichkeit zwischen den Polymerkomponenten ungenügend ist. Außerdem werden die biologische Abbaubarkeit und auch die Kostenstruktur ungünstiger.

Der Stand der Technik ist umfassend im Schrifttum dokumentiert. Als Bezug sei auf die Publikation von R.F.T. Stepto et al. "Injection Moulding of Natural Hydrophilic Polymers in the Presence of Water" Chimia 41 (1987) Nr. 3, S. 76-81 und die dort zitierte Literatur sowie beispielhaft auf die Patente DE 4116404, EP 0327505, DE 4038732, US 5106890, US 5439953, DE 4117628, WO 94/04600, DE 4209095, DE 4122212, EP 0404723 oder EP 407350 hingewiesen.

In DE 40 32 732 wird im Extruder die mit Wasser und Glycerol plastifizierte Stärke mit vorwiegend Polyvinylacetat zu einer Polymermischung verarbeitet. Das Extrudat hat gegenüber TPS eine bessere Wasserresistenz. Bei höheren Stärkeanteilen färben sich das Extrudat bzw. aus ihm hergestellte Flaschen gelblich bis bräunlich. Der Stärkeeinsatz ist dadurch auf unter 50 % beschränkt.

Es wurde bereits eine neutrale bis leicht saure Komponente aus Polyvinylacetat und Wasserglas vorgeschlagen (DE 195 33 800), mit dem ein Polymergemisch aus Stärke und einem hydrophoben Polymer, z. B. Polyvinylacetat, extrudiert werden kann. Die Komponente wird aus Wasserglas und Polyvinylacetat im Extrusions-Prozeß bei intensiver Durchmischung hergestellt. Gegebenenfalls wird Essigsäure hinzugesetzt, um noch nicht umgesetztes Wasserglas nach der Verseifung von PVAc mit Wasserglas zu neutralisieren. Es wurde gefunden, daß bereits geringe Zusätze dieser Komponente eine erhebliche qualitative Verbesserung des Extrudats und der aus ihm hergestellten Erzeugnisse ergibt. Ohne oder nur mit geringer Verfärbung und bei Beibehaltung bzw.

Verbesserung der Wasserformbeständigkeit kann gegenüber dem Stand der Technik erheblich mehr native Stärke eingesetzt werden. Offensichtlich trägt die Komponente dazu bei, daß die beiden an sich mischungsunverträglichen Phasen, die hydrophile thermoplastische Stärke und das hydrophobe Polymer, bis zu einem gewissen Grad mischbar werden.

Weitere Versuche haben gezeigt, daß die Qualität der Endprodukte hinsichtlich der Wasserformbeständigkeit und Festigkeit noch weiter verbessert werden muß. Insbesondere war es auch nicht möglich, dünne Folien unter ca. 300 µm Dicke herzustellen.

Es wurde auch bereits vorgeschlagen (DE 197 50 846), eine Komponente aus Polyvinylacetat und Alkali-Wasserglas herzustellen, und diese Komponente zusammen mit Stärke und einem hydrophoben Polymer, zum Beispiel Polyvinylacetat, zu einem qualitativ hochwertigeren Polymergemisch zu extrudieren. Zur Herstellung der Komponente wurde Polyvinylacetat in Gegenwart katalytischer Zusätze von niedermolekularen, organischen Mono-, Di- und Trihydroxylverbindungen (z.B. Methanol, Ethanol, Ethylenglycol, Glyzerin) und unter kontinuierlicher Zugabe von basisch reagierenden Verbindungen und des Alkali-Silikats im Batch - Prozeß bis zu 90 % Hydrolisierungsgrad verseift.

Es hat sich gezeigt, daß mit dieser Komponente, die offensichtlich als Verträglichkeitsvermittler wirkt, Polymergemische mit hohen Stärkeanteilen analog zu DE 195 33 800 extrudiert werden können. Die aus diesen Polymergemischen hergestellten Produkte haben in mehreren Parametern eine deutlich höhere Qualität. Insbesondere können Folien mit einer Stärke von unter 100 µm hergestellt werden.

Ausgehend von den ökologischen Zielen, nachwachsende Rohstoffe noch stärker zu nutzen und umweltverträgliche Produkte wirtschaftlich herzustellen, ist es Aufgabe der Erfindung, ein Polymer-Blend auf Basis thermoplastischer Stärke mit verbesserten Eigenschaften zu schaffen.

Erfnungsgemäß wird die Aufgabe durch ein thermoplastisches Polymer-Blend mit einer bikontinuierlichen Phasenstruktur aus thermoplastischer Stärke, mindestens einem synthetischen Polymer und einer Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis gelöst, bei dem die Stärkekomponente des Polymer-Blends ein gegenüber natürlicher Stärke nur geringfügig verringertes Molekulargewicht aufweist.

Das thermoplastische Polymerblend wird erfungsgemäß so hergestellt, daß eine Mischung von nativer Stärke und wenigstens einem hydrophoben Polymer unter Zusatz einer hydrolisierten Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und von niederen polyfunktionellen Alkoholen oder/und Wasser in Gegenwart eines aciden Katalysators extrudiert wird.

Als acider Katalysator können Organometallverbindungen, wie Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Tetra-2-ethylhexyltitannat, Triethanolaminzirkonat, mit Milchsäure chelatisierte Titanat-Verbindung, Triethanolamintitanat oder/und Alkyltitanate, Lewissäure (wie z. B. Triphenylphosphit) oder Säuren, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder/und p-Toluolsulfonsäure, verwendet werden.

Gefunden wurde, daß eine nur geringe Zugabe eines oder mehrerer der vorgenannten aciden Katalysatoren offensichtlich eine rasch ablaufende Umesterungs- bzw. Vernetzungsreaktion von Stärke, Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis und Polymer und synthetischem Polymer in Gegenwart von Wasser fördert. Durch diese an sich entgegen aller Erwartung im Scherfeld des Extruders ablaufende Reaktion, kann mit relativ viel Feuchtigkeit in der Mischung gearbeitet werden. Eine vorherige energieaufwendige Trocknung ist nicht erforderlich. Außerdem hat sich gezeigt, daß durch den Zusatz des Katalysators die rheologischen Eigenschaften der Mischung in gewissen Grenzen einstellbar sind. Dadurch kann die Viskosität der Polymere besser angeglichen werden. Es können reproduzierbar gute Verarbeitungsbedingungen im Extruder eingestellt werden.

Unter den erfindungsgemäßen Verarbeitungsbedingungen gelingt es, eine bikontinuierliche Phasenmorphologie des Systems einzustellen und stabil zu halten. Fig. 1 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme (Phasenkontrastmikroskopie) eines erfindungsgemäß hergestellten TPS-Bionolle-Blends. Ersichtlich ist die Bikontinuität der dunklen und hellen Phase, die stabil erhalten bleibt.

Die bikontinuierliche Phasenmorphologie des erfindungsgemäßen Polymer-Blends besitzt eine breitere Vielfalt im Eigenschaftsprofil (z. Bsp. größere Anteile an Stärke, bessere Zugänglichkeit für den biologischen Abbau, Einstellung der Permeationseigenschaften) als Systeme mit Insel-/Matrix-Strukturen (siehe L. A. Utracki, Polymer alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology, München, Wien, New York, Hanser Publishers 1989 bzw. Handbuch der technischen Polymerchemie, VCH Verlag Chemie, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo). Transparente Filme sind bei sehr feinen Dispersionen (Teilchendurchmesser < 100 nm) möglich, bei denen eine ausgedehnte Phasenseparation nicht stattfindet. Die bikontinuierliche Phasenstruktur hat auch den Vorteil, dass die hydrophoben Eigenschaften der synthetischen Polymerkomponente auch bei einem relativ geringen Anteil an der Gesamtmasse auf den Werkstoff insgesamt übertragen werden. Gleichzeitig bleiben aber auch die Eigenschaften der thermoplastischen Stärke, wie hohe mechanische Festigkeit, geringe Sauerstoffpermeabilität, schnelle biologische Abbaubarkeit erhalten.

Eine auf einen Hydrolysegrad von vorzugsweise 30 bis 55 % teilverseifte PVAc-Komponente hat ebenfalls einen signifikanten Einfluß auf die Phasenstabilität der Polymermischung. Insbesondere für die Herstellung dünner Folien sollte vorzugsweise eine wässrige PVAc-Dispersion mit NaOH bei 120 bis 140°C verseift und durch anschließendes Zentrifugieren unter weitgehendem Entfernen der Nebenprodukte auf eine Restfeuchte von 15 - 35 % eingestellt werden. Eine höhere Restfeuchte erhöht die Wasseraufnahme der Polymermischung.

Bei verschiedenen erfindungsgemäßen Polymermischungen (z. B. gemäß Beispiele 8 und 11 der am Ende der Ausführungsbeispiele beigelegten Tabelle) wurde ein MFI (melt flow index) von ca 5 G7 10 min bei einer Temperatur von 130°C und 5 kg

Belastung gemessen. Dieser Wert weist auf die gute rheologische Verträglichkeit der Komponenten und Phasenstabilität des Systems hin.

Das Fließverhalten der Schmelze des erfundungsgemäßen Polymerblends nähert sich der reiner Polymerschmelzen. Überraschend wurde gefunden, dass die erfundungsgemäßen Polymerblends bei 130°C eine höhere Schmelzviskosität aufweisen als katalysatorfrei hergestellte Mischungen. Dies wird als Indiz für die Änderung der molekularen Struktur in Richtung einer größeren Homogenität der erfundungsgemäßen Polymerblends gesehen. Trotz der Gegenwart von Wasser und dem sauren Medium findet ein Molekulargewichtsabbau der Stärke nur geringfügig statt.

Dazu wurden die Molmassen Mw der Stärkekomponenten von thermoplastischer Stärke (TPS) und verschiedener Polymermischungen mit TPS nach Extrahieren mit DMSO über GPC-MALLS gemessen und mit der Molmasse nativer Kartoffelstärke sowie mit einem im Handel erhältlichen Stärkeblend "MaterBi" der Fa. Novamont verglichen.

Nr.	TPS bzw. Polymermischung	Mw in 10 ⁶ g/mol
1	TPS	13,2
2	TPS + Katalysator (0,1 % HNO ₃)	4,0
3	TPS + Katalysator (0,15 % HNO ₃)	1,4
4	TPS + teilverseiftes PVAc (etwa 1 : 1)	24,9
5	TPS + teilverseiftes PVAc (etwa 1 : 1) + Katalysator (0,1 % HNO ₃)	25,2
6	TPS + teilverseiftes PVAc + Bionolle (etwa 1/3 : 1/3 : 1/3) + Katalysator (0,1 % HNO ₃)	23,7
7	Native Kartoffelstärke	40
8	MaterBi	0,4

Wie im Vergleich der Werte 1, 2 und 3 leicht zu erkennen, übt der Katalysator einen negativen Einfluß auf die Molmasse aus. Er baut die Molmasse von TPS stark ab. Andererseits geht aus den Werten 1 und 4 hervor, daß die hydrolisierte Komponente auf PVAc-Basis die Molmasse in der Mischung mit TPS erhöht. In dieser Mischung baut der acide Katalysator die Molmasse nicht mehr ab (Wert 5). Offensichtlich wirkt die hydrolisierte Komponente als Verträglichkeitsvermittler. Eine Wirkung, die auf

besondere Eigenschaften der hydrolysierten Komponente zurückgeführt werden muß, denn die Molmasse wird durch das Hinzufügen einer weiteren synthetischen Komponente, wie z. Bsp. Bionolle (aliphatischer Copolyester der Fa. Showa Denko, Poly(butylensuccinat-co-adipat)), nicht weiter erhöht (Wert 6). In der Kombination mit dem Verträglichkeitsvermittler können die oben genannten vorteilhaften Wirkungen des aciden Katalysators ohne Nachteile hinsichtlich eines zu starken Abbaus der Molmasse genutzt werden. Wie in den Beispielen noch gezeigt wird, haben die aus den Polymermischungen extrudierten Folien sehr gute Festigkeitswerte. Dabei ist aus dem Vergleich der Werte, insbesondere 2, 4 und 5, sogar ein synergistischer Effekt von acidem Katalysator und Verträglichkeitsvermittler erkennbar.

Als Polymerkomponente kommen verschiedene aliphatische Polyester, und deren Copolymere, Polyvinylacetat (PVAc) und deren Copolymere, Polyvinylalkohol (PVOH) und deren Copolymere, wasserfeste Stärke- und Cellulosederivate sowie andere, vorzugsweise biologisch abbaubare, synthetische Polymere zum Einsatz.

Offensichtlich ist auf die Kombination der Zusätze von acidem Katalysator und hydrolysierte PVAc-Komponente auch zurückzuführen, daß zum einen, wie in den Ausführungsbeispielen näher gezeigt, aus der Polymermischung sehr dünne Folien gezogen und zum anderen in den Mischungen für Spritzgußprodukte ein hoher Stärkeanteil eingearbeitet werden kann. Gut geeignete Spritzgußgranulate wurden aus 65 - 75 % Stärke, 5 - 10 % Verträglichkeitsvermittler, dem aciden Katalysator sowie Rest Bionolle hergestellt.

Die native Stärke, die hydrolysierte Komponente auf PVAc-Basis und der Katalysator können zu einer gut fließenden Pulvermischung vermengt werden. Es ist aber auch möglich, den Katalysator vermischt mit Glycerin oder einem anderen polyfunktionellen Alkohol flüssig zu dosieren.

Der Pulvermischung sollte zur Verbesserung ihrer Fließfähigkeit vorzugsweise ca. 1 % gefüllte Kieselsäure zugesetzt werden. Durch einen vorzugsweise Zusatz von ca. 1 % Stearinsäure zur Pulvermischung wird die Verarbeitbarkeit im Extruder verbessert.

Je nach Anwendung des Granulates variieren die Anteile der Stärke, des Verträglichkeitsvermittlers und des synthetischen Polymers.

Die Erfindung wird nachfolgend an mehreren **Ausführungsbeispielen** näher dargestellt:

In der angefügten Tabelle sind die Rezepturen und die Ergebnisse verschiedener Versuche zusammengefaßt. Es soll die Wirkung des Katalysators und speziell die Katalysatorwirkung in Kombination mit der hydrolysierten Komponente auf PVAc-Basis in Gegenüberstellung belegt werden.

Allen Beispielen gemeinsam ist, daß native Stärke mit 16 bis 20 % Feuchtigkeit und die hydrolysierte Komponente zusammen mit etwa je 1% Stearinsäure und gefällter Kieselsäure in einem Schnellmischer zu einer gut fließenden Pulvermischung vermengt werden. Diese Pulvermischung und über separate Dosiereinrichtungen Bionolle sowie Glycerin werden in einen gleichlaufenden, dichtkämmenden Doppelschneckenextruder (Hersteller: Berstorff ZE25, L/D = 32) aufgegeben. Der Gesamtmasse durchsatz beträgt 2,5 kg/h. Das Temperaturprofil entlang der Extrusionsstrecke gewährleistet, daß das Extrusionsgut durch thermischen und mechanischen Energieeintrag auf mindestens 180 °C erwärmt und anschließend gekühlt wird. Das Extrudat verläßt den Extruder durch eine Rundstrangdüse mit einer Temperatur von ca. 100 °C und kann nach anschließender Luftkühlung granuliert werden. Das Granulat hat eine für die Weiterverarbeitung notwendige Restfeuchte von 6-10 Gew% (gravimetrische Bestimmung, IR-Trocknung bei 120°C, 15 min Trocknung).

Das Granulat ist geeignet zur Weiterverarbeitung zu Schlauchfolien. Dazu wird es mit dem o.g. Extruder bei einer maximalen Zylindertemperatur von 130 °C reextrudiert und durch eine Ringdüse (Durchmesser 25 mm) zu einem Schlauch verformt. Dieser wird auf den zwei- bis dreifachen Durchmesser aufgeblasen. Außerdem wurden zum Vergleich zwei Beispiele mit gezogenen Flachfolien in die Tabelle aufgenommen.

Die Qualität des Stärke-Polymer-Blends wird anhand der Wasserbeständigkeit und der Zugfestigkeit entsprechend nachfolgender Vorschriften bestimmt:

Strangproben von etwa 2 cm Länge werden 24 h im Wasser bei Raumtemperatur gelagert, danach wird das Oberflächenwasser mit Filterpapier entfernt und die Proben zur Ermittlung des Wasseraufnahmevermögens (Quellbarkeit) ausgewogen. Diese Proben werden anschließend 8 h bei 90 °C im Wärmeschrank getrocknet und ausgewogen. Unter Berücksichtigung des Feuchtegehaltes der ursprünglichen Proben, der an gleichzeitig getrockneten, ungequollenen Vergleichsproben ermittelt wird, kann der Masseverlust und damit der in kaltem Wasser lösliche Produktanteil bestimmt werden.

Für die Zugprüfungen werden Probekörper in der Form eines Schulterstabes aus der Folie in Extrusionsrichtung ausgestanzt und 48 h in einer Atmosphäre, die sich in einem geschlossenen Gefäß oberhalb einer 80 %igen Glycerin/Wassermischung bei Raumtemperatur einstellt, konditioniert.

Die Zugprüfung erfolgt mit einer ZWICK - Universalprüfmaschine (ZWICKI 1120) entsprechend der DIN 53 455. Zur Auswertung werden die Zugspannung beim Bruch, die Bruchdehnung und der E-Modul genutzt.

Die hydrolysierte Komponente wird durch Verseifung einer wässrigen Polyvinylacetat-Dispersion mit NaOH bei 120 – 140°C hergestellt.

Der Mischung werden 12,5 % Glycerin, bezogen auf das Gesamtgewicht zugegeben. Die Prozentsätze der Komponente und von Bionolle sind in der nachfolgenden Tabelle enthalten. Die Angaben sind auf 100 Gew.-% der Mischung ohne Glycerin bezogen. Der Anteil der nativen Stärke errechnet sich aus der Differenz zu 100 % (ebenfalls ohne Glycerin).

Aus der Tabelle ist zu erkennen, daß Blasfolien mit geringer Dicke (ca. 30 µm) herstellbar sind. Bei allen Versuchen wurde festgestellt, daß die Verarbeitungseigenschaften wesentlich verbessert waren. Die mechanischen Eigenschaften der Folien, erhöhte Zugfestigkeit, Dehnbarkeit usw., sind deutlich verbessert.

Nach einem weiteren Ausführungsbeispiel wurden mit einem gleichlaufenden Doppelschneckenextruder native Stärke, Glycerin als Weichmacher für die Stärke, die Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis und ein Stärkeacetat/PEG-Blend Sconacell A in Gegenwart unter Zusatz eines sauren Katalysators (HNO_3) extrudiert. Das erhaltene Polymer-Blend wurde reextrudiert und zu Schlauchfolien verarbeitet.

In nachfolgender Tabelle sind Eigenschaften der hergestellten Schlauchfolie einmal mit und einmal ohne Katalysatoreinsatz gegenübergestellt:

Bsp.	Verträglichkeitsvermittler (%)	Sconacell A (%)	Katalysator	-anteil (%)	Dicke (μm)	ρ_{\max} (MPa)	ε_{\max} (%)	Zugmodul (MPa)
15	33,5	30	-	-	80-110	11,1	10	1323
16	33,5	30	HNO_3	0,1	60-80	14,9	7	1530

Ersichtlich ist, daß die Zugfestigkeiten der Folien erhöht werden, wenn im ersten Extrusionsschritt ein saurer Katalysator zugesetzt wird.

Patentansprüche

1. Thermoplastisches Polymer-Blend mit einer bikontinuierlichen Phasenstruktur aus thermoplastischer Stärke, mindestens einem synthetischen Polymer und einer Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis, wobei die Stärkekomponeute des Polymer-Blends ein gegenüber natürlicher Stärke nur geringfügig verringertes Molekulargewicht aufweist.
2. Thermoplastisches Polymer-Blend nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es im weiteren Streckmittel, Füllstoffe, Gleitmittel, Fließmittel, Farbstoff, Pigmente oder Mischungen davon enthält.
3. Thermoplastisches Polymer-Blend nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es bezogen auf die Gesamtzusammensetzung 30-70 Gew% thermoplastische Stärke, 20-40Gew% synthetisches Polymer und 6-25 Gew% Hydrolysekomponente auf PVAc-Basis und gegebenenfalls eine acide Katalysatorkomponente enthält.
4. Thermoplastisches Polymer-Blend nach Anspruch 1, wobei das synthetische Polymer ein biologisch abbaubarer aliphatischer Polyester oder deren Copolymeren oder Polyvinylacetat oder deren Copolymeren oder ein wasserfestes Stärkederivat oder Cellulosederivat oder Polyvinylalkohol oder deren Copolymeren oder ein wasserfestes Stärke- oder Cellulosederivat ist.
5. Verfahren zur Herstellung eines thermoplastischen Polymerblends durch reaktive Extrusion einer Mischung von nativer Stärke und wenigstens einem hydrophoben Polymer unter Zusatz einer hydrolysierten Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und von niederen polyfunktionellen Alkoholen oder/und Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung in Gegenwart eines aciden Katalysators extrudiert wird.

Tabelle verschiedener Beispiele

Beispiele	Verträglichkeitsvermittler [%]	Bionolle #3001 [%]	Katalysator	~anteil [%]	Foliendicke [µm]	σ_{\max} [MPa]	$\varepsilon_{\text{Bruch}}$ [%]	Zugmodul [MPa]
1 (Flachfolie)	---	30	---	0	200-300	8,7	55	128
2	---	30	---	0	70-120	9,4	61	74
3 (Flachfolie)	---	30	TPP	1	200-300	8,6	71	95
4	---	30	TPP	1	70-100	12,0	23	301
5	33,5	30	---	0	30-90	14,5	130	174
6	33,5	30	TPP	1	45-60	18,4	167	293
7	33,5	30	Tyzor TOT	1	30-40	17,0	102	119
8	33,5	30	HNO ₃	0,1	40-50	21,1	120	248
9	33,5	30	H ₂ SO ₄	0,2	50-90	17,4	121	218
10	33,5	30	HCl	0,2	30-60	16,6	124	251
11	33,5	30	p-TSS	0,1	40-60	21,4	119	367
12	33,5	30	HNO ₃	0,1	40-50	19,7	110	259
13	27,5	30	HNO ₃	0,1	35-45	19,9	83	322
14	30	25	HNO ₃	0,1	35-50	20,5	67	336

TPP ... Triphenylphosphit

Tyzor TOT ... Tetra-2-ethylhexyltitannat

p-TSS ... p-Toluolsulfonsäure

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der acide Katalysator eine Organometallverbindung, wie Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat, Tetra-2-ethylhexyltitanat, Triethanolaminzirkonat, mit Milchsäure chelatisierte Titanat-Verbindung, Triethanolamintitanat oder/und Alkyltitanate, ist.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der acide Katalysator eine Lewissäure (wie z. B. Triphenylphosphit) ist.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 0,5 bis 2 % des aciden Katalysators, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.
9. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der acide Katalysator eine Säure, wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure oder/und p-Toluolsulfonsäure, ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 0,05 bis 0,2 % des aciden Katalysators, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, enthält.
11. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Herstellung der hydrolysierten Komponente das Polyvinylacetat auf einen Hydrolysegrad von 20 bis 70 % verseift wird.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyvinylacetat auf einen Hydrolysegrad von 30 % bis 55 % verseift wird.
13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß eine wäßrige Polyvinylacetat-Dispersion mit Natronlauge bei 120 - 140°C verseift wird.
14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die hydrolysierte Komponente auf Polyvinylacetat-Basis auf einen Restfeuchtegehalt von 15 - 35 % eingestellt wird.
15. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die native Stärke, die hydrolysierte Komponente auf Polyvinylacetat-Basis und der Katalysator zu einer gut fließenden Pulvermischung vermengt werden.

16. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulvermischung ca. 1 % Stearinsäure, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zugesetzt wird.
17. Verfahren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Pulvermischung ca. 1 % gefällte Kieselsäure, bezogen auf ihr Gesamtgewicht, zugesetzt wird.
18. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator vermischt mit dem Glycerin flüssig dosiert wird.
19. Verwendung eines thermoplastischen Polymer-Blends nach jeweils einem der Ansprüche 1 bis 18 für die Herstellung von Spritzguß-, Tiefzieh- oder Blasformteilen, Folien oder Faserrohstoffen sowie als Material für Schmelzebeschichtungen.

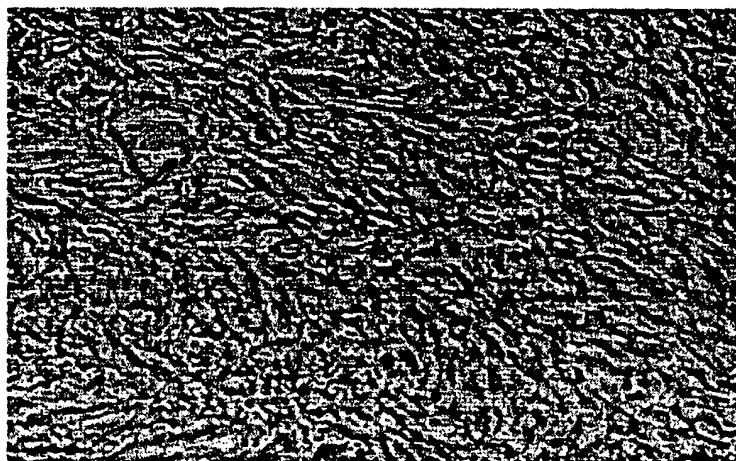


Fig. 1

